

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

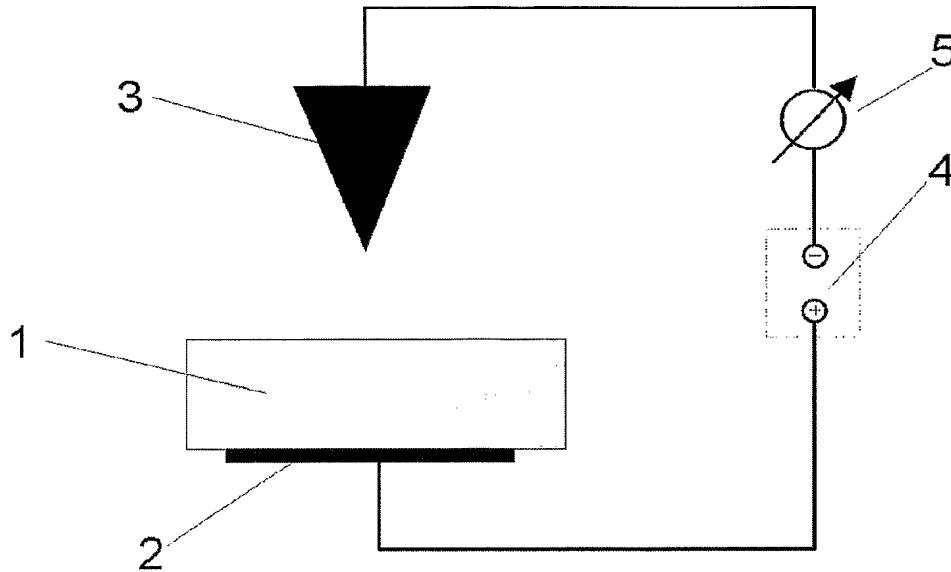
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068690 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C30B 33/00**, 29/30
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002176
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 2004 (30.09.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 002 109.0 14. Januar 2004 (14.01.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DEUTSCHE TELEKOM AG [DE/DE]**; Friedrich-Ebert-Allee 140, 53113 Bonn (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BUSE, Karsten** [DE/DE]; Brunnenstrasse 42, 53123 Bonn (DE). **FALK, Matthias** [DE/DE]; Fahrenheitstr. 94, 53125 Bonn (DE). **PEITHMANN, Konrad** [DE/DE]; Hummerichs Bitze 42, 53229 Bonn (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **DEUTSCHE TELEKOM AG**; Rechtsabteilung (Patente) R8-10, Am Kavallieriesand 3, 64295 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TREATMENT OF CRYSTALS IN ORDER TO AVOID LIGHT-INDUCED MODIFICATIONS OF THE REFRACTION INDEX

(54) Bezeichnung: BEHANDLUNG VON KRISTALLEN ZUR VERMEIDUNG LICHTINDUIZIERTER ÄNDERUNGEN DES BRECHUNGSSINDEX



(57) Abstract: The invention relates to a method for the treatment of a crystal, in particular a lithium niobate crystal or lithium tantalate crystal, having nonlinear optical properties. The crystal comprises foreign atoms which bring about specific absorption of radiated light. The foreign atoms are transformed into a lower valent state by means of oxidation. Electrons, which are released during oxidation, are discharged from the crystal with the aid of an external power source.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/068690 A1



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden und wobei bei der Oxidation frei werdende Elektronen mit Hilfe einer externen Stromquelle aus dem Kristall abgeführt werden.

5 **Behandlung von Kristallen zur Vermeidung lichtinduzierter Änderungen des
Brechungsindex**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit
10 nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder
eines Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine
spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome
durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden, so dass sie
nachfolgend einen größeren, insbesondere den größtmöglichen, positiv geladenen
15 Zustand einnehmen.

Bekanntermaßen ändern elektrooptisch Kristalle, wie die genannten LiNbO_3 - und
 LiTaO_3 - Kristalle, bei extern angelegten oder intern aufgebauten elektrischen
Feldern ihren Brechungsindex. Zudem sind diese Kristalle ferroelektrisch; sie
haben also eine Vorzugsachse („Spontanpolarisierung“), deren Richtung geändert
20 werden kann („polen“). Derartige oxidische Kristalle werden für eine Vielzahl von
Anwendungen in der Nachrichtentechnik, zur Lichterzeugung, als Datenspeicher
sowie für die integrierte Optik benötigt. Beispielsweise können in den Kristallen
Bragg-Gitter holographisch gespeichert werden. Diese werden dann als
schmalbandige Wellenlängenfilter oder als Reflektoren für Laser eingesetzt.
25 Außerdem eignet sich so genanntes „periodisch gepolt“ Material („periodically
poled lithium niobate/tantalate“, PPLN/PPLT), in dem sich die Richtung der
Spontanpolarisierung regelmäßig ändert und es somit zur Ausbildung periodisch
angeordneter ferroelektrischer Domänen kommt, zum Bau von Frequenz-

- verdopplern für Laserlicht (SHG, „second harmonic generation“) oder von optisch-parametrischen Oszillatoren (OPOs). Weiterhin werden LiNbO₃- und LiTaO₃-Kristalle als Substratmaterial für Wellenleiter eingesetzt. Insbesondere ist es mit diesen Kristallen möglich, integriert-optische Komponenten zusammen mit den oben genannten Anwendungen monolithisch zu realisieren. Der elektrooptische Effekt bietet dabei die Möglichkeit, schnelle Modulatoren herzustellen, indem Felder an die wellenleitende Struktur angelegt werden. Bekanntermaßen dienen Dotierungen dazu, die optischen Eigenschaften der verwendeten Kristalle gezielt zu beeinflussen.
- Für neue, leistungsstarke Lichtquellen ist insbesondere die Frequenzkonversion in periodisch gepoltem Material von großem Interesse. Dabei wird das Licht oftmals im Material fokussiert, um mit hohen Lichtintensitäten die Effizienz der Konversion zu verbessern. Zudem sind hohe Ausgangsleistungen der Lichtquellen, die sich auf der Basis der Frequenzkonversion bauen lassen, wünschenswert. Um jedoch eine zuverlässige Funktion der Bauteile garantieren zu können, müssen diese für den Einsatz bei hohen Lichtintensitäten optimiert sein.
- Dabei ist es von Nachteil, dass hohe Lichtintensitäten den Brechungsindex und damit die optischen Eigenschaften des Kristalls verändern (photorefraktiver Effekt oder „optical damage“). Gerade eine inhomogene Beleuchtung macht im Material Ladungsträger beweglich, die sich durch Drift, durch Diffusion und/oder durch den volumenphotovoltaischen Effekt umverteilen, elektrische Raumladungsfelder im Kristall aufzubauen und so den Brechungsindex über den elektrooptischen Effekt verändern. Von zentraler Bedeutung sind dabei Verunreinigungen im Kristall, die für die benötigten Ladungsträger als Spender oder Fänger dienen, wobei diese bekanntermaßen durch Dotierung bereitgestellt werden. Neben der Dotierung mit Kupfer, Chrom oder Mangan ist insbesondere die Dotierung mit Eisen verbreitet, die sich als sehr effizient für den photorefraktiven Effekt herausgestellt hat. Dieser photorefraktive Effekt ist einerseits nützlich, um Volumen-Phasen-Hologramme in den Kristallen aufzuzeichnen. So lassen sich Brechungsindex-Änderungen umso kontrollierter erreichen und damit Hologramme, etwa als Bragg-Gitter, speichern, je effektiver das Material auf Licht reagiert.

Andererseits führt der optische Schaden zu einer Verschlechterung der optischen Kristalleigenschaften. Dabei geht „optical damage“ nicht mit einer mechanischen Beschädigung einher, sondern bedingt lediglich optische Inhomogenitäten, welche die Lichtausbreitung beeinflussen. So kann in Folge des Schadens das Licht nicht mehr kontrolliert geführt werden. Es wird defokussiert und Verluste, gerade in Wellenleitern, sowie eine Verschlechterung der verwendeten Lichtintensitätsprofile sind die Folge. Die entsprechenden Bauteile werden somit ineffizient.

5 Abhilfe kann u.a durch eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit geschaffen werden. Damit wird erreicht, dass sich im Kristall keine elektrischen Felder aufbauen 10 können und somit kein photorefraktiver Effekt mehr stattfindet. In diesem Zusammenhang sei auf die DE 10 300 080 A1 verwiesen, auf deren Inhalt hier vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Allerdings verstärkt eine besonders hohe Dotierung der Kristalle von größer als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, insbesondere mit Eisen oder vergleichbar wirksamen Elementen, die 15 Dunkelleitfähigkeit derart, dass diese wiederum die Raumladungsfelder begrenzt. Gerade die mit viel Eisen dotierten Kristalle weisen dabei eine hohe Absorption für sichtbares Licht auf. Diese führt bei hohen Lichtintensitäten zur Erwärmung und damit zur thermischen Ausdehnung und außerdem zu thermisch bedingten Brechungsindexänderungen, die wiederum das Strahlprofil zerstören. Auch ist der 20 Lichtverlust durch Absorption für die Anwendungen störend.

Dabei kommt das Eisen in mindestens den zwei Ladungszuständen 2+ und 3+ vor. Während Eisen 3+ als Elektronenfänger keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich verursacht, führt Eisen 2+ als Elektronenspender zu einer breiten Absorptionsbande für grünes bis blaues Licht. Um den Valenzzustand der eingebauten Dotierungszentren zu verändern, ist es bekannt, die oxidischen 25 Kristalle einer thermischen Behandlung bei Temperaturen um die 1000 °C („Tempern“) zu unterziehen. So führt beispielsweise das Tempern in Sauerstoff-Atmosphäre zu einer Oxidation der Kristalle, bei der das Eisen vom Valenzzustand 2+ in den Zustand 3+ umgeladen wird. Allerdings kann dieser Vorgang nicht in 30 beliebig großem Maße ablaufen, so dass bei der bekannten Behandlungsmethode immer ein Teil des Eisens im Zustand 2+ verbleibt. Das führt jedoch, vor allem bei

besondere hoch dotierten Kristallen, zu einer nicht unerheblichen Restabsorption. So lässt sich die Absorption mit konventionellen Methoden nicht unter einen Absorptionskoeffizienten von 2 mm^{-1} verringern.

Für andere oxidische Materialien, wie Kaliumniobat, ist es bekannt, dass eine 5 thermische Behandlung in einem elektrischen Feld statt zu einer Oxidation zu einer Reduktion führt. Die Umladung der eingebauten Zentren resultiert somit in einem negativen Valenzzustand.

Aufgabe der Erfindung ist es nunmehr, ein Verfahren zu schaffen, das sich mit 10 einfachen Mitteln kostengünstig umsetzen lässt und mit dem die Kristalle nahezu vollständig oxidiert werden und sich die Restabsorption in den hier zur Debatte stehenden Kristallen, insbesondere in Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat, auf ein Minimum reduzieren lässt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den 15 Unteransprüchen genannt.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Erfindung ist es, durch „unterstützte“ Oxidation ein starkes Absenken des Fermi-Niveaus in den Kristallen zu ermöglichen. Die Erfindung liegt letztendlich in der Temperung der hoch dotierten Kristalle, die in Verbindung mit einem elektrischen Feld durchgeführt wird. So wird während des 20 Temperns zusätzlich eine hohe Spannung von bis zu 1200 V an den Kristall angelegt, die Ströme von mitunter mehr als 10 mA erzeugt. Mit diesen Strömen werden die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen aktiv aus dem Kristall abgeführt. Diese unterstützte Oxidation minimiert damit die Restabsorption und reichert Valenzzustände mit geringer, vorteilhafterweise keiner, Absorption im 25 sichtbaren Spektralbereich an. Der besondere Vorteil der Erfindung liegt somit darin, dass die Absorption bei gleichzeitig hoher Dunkelleitfähigkeit unterdrückt wird. Die Vorteile der Erfindung treten vor allem bei Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen in Erscheinung.

Bei entsprechender Wahl der Parameter können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren z.B. Fe²⁺-Konzentrationen von kleiner als $1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ erreicht werden. Zwar ist es, wie dargelegt, bekannt, dass thermische Behandlung in Sauerstoff-Atmosphäre bei Normaldruck zu einer Oxidation führt. Jedoch lässt sich damit die Konzentration an Fe²⁺, insbesondere bei hoher Eisen-Gesamtdotierung, nicht unter Werte um $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ herabsetzen.

Wie schon erwähnt ist es bekannt, an Kaliumniobat-Kristallen eine thermische Behandlungen unter gleichzeitig angelegter elektrischer Spannung durchzuführen. Allerdings führte eine solche Behandlung in allen bislang bekannten Fällen zu einer Reduktion, bei der die vorhandenen Ladungsträgerspender und –fänger verstärkt mit Elektronen besetzt werden und das Fermi-Niveau angehoben wird. Dieser als „Elektroreduktion“ bekannte Effekt geht damit in die falsche Richtung.

Auch wenn es denkbar ist, die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen mit anderen Mitteln aus dem Kristall abzuführen, so ist es doch besonders einfach praktikabel und damit vorteilhaft, sich der schon beschriebenen Methode zu bedienen, die Oxidation durch die Beaufschlagung des Kristalls mit thermischer Energie und mit einem elektrischen Feld zu unterstützen.

Zudem lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft in Verbindung mit dem in der DE 10 300 080 A1 beschriebenen Verfahren einsetzen. Danach werden die Fremdatome zunächst durch Dotierung gezielt in den Kristall eingebracht, bevor das Verfahren der unterstützten Oxidation durchgeführt wird. Die Fremdatome sind somit Dotierungselemente. Dabei ist weiterhin von Vorteil, wenn die Dotierungselemente durch die erfindungsgemäße unterstützte Oxidation nicht in irgend einen, sondern in den möglichst niedrigen Valenzzustand überführt werden, der mit den eingesetzten Mitteln zu erreichen ist. Auch wenn das nur in wenigen Fällen gelingt, so ist es wichtig, dass der erreichte Oxidationszustand keine Absorption aufweist.

Wie auch in der DE 10 300 080 A1 beschrieben, ist es vorteilhaft, wenn die zur Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit eingesetzten Dotierungselemente extrinsische

Ionen, insbesondere Eisen-Ionen in einer Konzentration von mehr als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, sind.

Um das Verfahren möglichst effektiv und einfach durchführen zu können, ist es vorteilhaft, wenn der Kristall zwischen zwei Elektroden, insbesondere zwischen 5 zwei Metallelektroden, angeordnet wird, die mit einer Spannungsquelle verbunden werden. Dabei kann eine der Elektroden als Koronaelektrode ausgebildet sein, die mit dem Kristall nicht in Berührung steht, wobei insbesondere die Koronaelektrode mit dem negativen Pol der Spannungsquelle verbunden wird. So können berührungslos besonders hohe Felder innerhalb des Kristalls erzeugt werden. In 10 einer anderen einfach zu realisierenden Form kann der Kristall einfach zwischen zwei Elektroden eingeklemmt werden.

Um ein möglichst vollständiges „Auswaschen“ der freien Elektronen zu gewährleisten, sollte zwischen den Elektroden eine ausreichende Spannung angelegt werden. Diese liegt im Falle kontaktierender Elektroden im Bereich 15 einiger Volt, insbesondere bei etwa 10 V, wobei Koronaelektroden mit Spannungen von mehreren 100 V, insbesondere zwischen 800 V und 1200 V, insbesondere etwa 1000 V, betrieben werden. Die Wahl der Spannung ist insbesondere so zu treffen, dass die Beaufschlagung mit dem Elektrischen Feld innerhalb des Kristalls zu Strömen zwischen 0,01 mA und 15 mA, insbesondere 20 etwa 10 mA, führt. Dabei ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beaufschlagung mit thermischer Energie innerhalb des Kristalls zu Temperaturen zwischen 300°C und 1200°C, insbesondere zwischen 800°C und 900°C, führt. Zudem ist die Zeit der Behandlung so zu wählen, dass der gewünschte Effekt erzielt wird.

25 Die erfindungsgemäße Methode ermöglicht es, dass in den Kristallen enthaltene Eisen weitgehend komplett in den Ladungszustand 3+ umzuladen. Wie dargelegt, verursacht dieser Valenzzustand keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Damit kann die Absorption bei gleichzeitig hoher Dunkelleitfähigkeit effektiv unterdrückt werden. Die erreichte Restabsorption liegt bei der beschriebenen 30 Wahl der Parameter unterhalb von $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Dabei ist es ein Vorteil der Erfindung,

dass die niedrige optische Absorption thermische Effekte minimiert sowie Verluste begrenzt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 erläutert. Die Figuren zeigen:

- 5 **Figur 1** eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum thermischen und elektrischen Oxidieren eines Kristalls mittels Koronaelektrode,
- 10 **Figur 2** eine schematische Darstellung der Vorrichtung zum thermischen und elektrischen Oxidieren eines Kristalls mittels metallischer, auf der Kristalloberfläche sitzender Elektroden,
- 15 **Figur 3** ein Absorptionsspektrum eines weitgehend oxidierten, hoch eisendotierten Kristalls und
- 20 **Figur 4:** ein Absorptionsspektrum eines mit herkömmlichen Methoden oxidierten, hoch eisendotierten Kristalls.

Im Rahmen der Erfindung wurde insbesondere die Eignung von LiNbO₃-Kristallen bei Beleuchtung mit fokussiertem Dauerstrich-Laserlicht untersucht. Dabei wurden mit verhältnismäßig viel Eisen (1 gew.% Fe₂O₃ in der Schmelze) dotierte Kristalle systematisch optimiert. Zum Einsatz kam die erfindungsgemäße Methode der thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 300 °C und 1200 °C, denen die Kristalle unterzogen wurden.

25 Erfindungsgemäß wird eine thermische Behandlung mit gleichzeitig angelegter Spannung in mit Eisen dotierten LiNbO₃- oder LiTaO₃-Kristallen für eine nahezu vollständige Oxidation genutzt. Dabei wird eine Spannung an den zu behandelnden Kristall 1 angelegt. Das Anlegen der Spannung kann dabei entsprechend Figur 1 entweder durch eine einzelne Elektrode 2, die auf dem Kristall 1 aufgebracht ist, sowie eine weitere Koronaelektrode 3, die nicht mit dem Kristall 1 in Berührung steht, bewerkstelligt werden. In diesem Fall wird eine Spannung von etwa 1000 V angelegt. In dem Beispiel nach Figur 2 werden Elektroden 7, beispielsweise aus Metall, unmittelbar auf den Kristall 1 aufgebracht. In diesem Beispiel ist eine Spannung von etwa 10 V ausreichend.

Die Spannung wird durch eine Spannungsversorgung 4 zur Verfügung gestellt, die schalt- oder regelbar ist. Ein Strommessgerät 5 ermöglicht die Überwachung der auftretenden Ströme. Der Kristall 1 wird dann bei anliegender Spannung auf Temperaturen zwischen 300 und 1250 °C erwärmt und für einige Stunden, hier 5 900 Minuten, auf dieser Temperatur gehalten. Diese Behandlung führt zu einer starken Oxidation des Kristalls.

Ein Beispiel für eine entsprechende Behandlung zeigt Figur 3. In dem Diagramm aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient über der Wellenlänge. Die Absorption liegt im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1100 nm unter $0,2 \text{ mm}^{-1}$. Eine 10 Ausnahme stellt die Absorptionsbande bei 482 nm dar, die von einem verbotenen Kristallfeldübergang herrührt. Diese ist jedoch wesentlich schmalbandiger als die üblicherweise durch das Fe^{2+} verursachte Absorptionsschulter, wie aus der Figur 4 deutlich hervorgeht. In Figur 4 ist das Absorptionsspektrum eines vergleichbaren 15 Kristalls mit identischer Dotierungsmenge gezeigt, welcher einer herkömmlichen Oxidationsbehandlung unterzogen wurde. Zwischen der Bande bei 482 nm und der Fundamentalabsorption, im Wellenlängenbereich von 440 nm bis 470 nm, liegen die Werte für die Absorption unterhalb von 4 mm^{-1} .

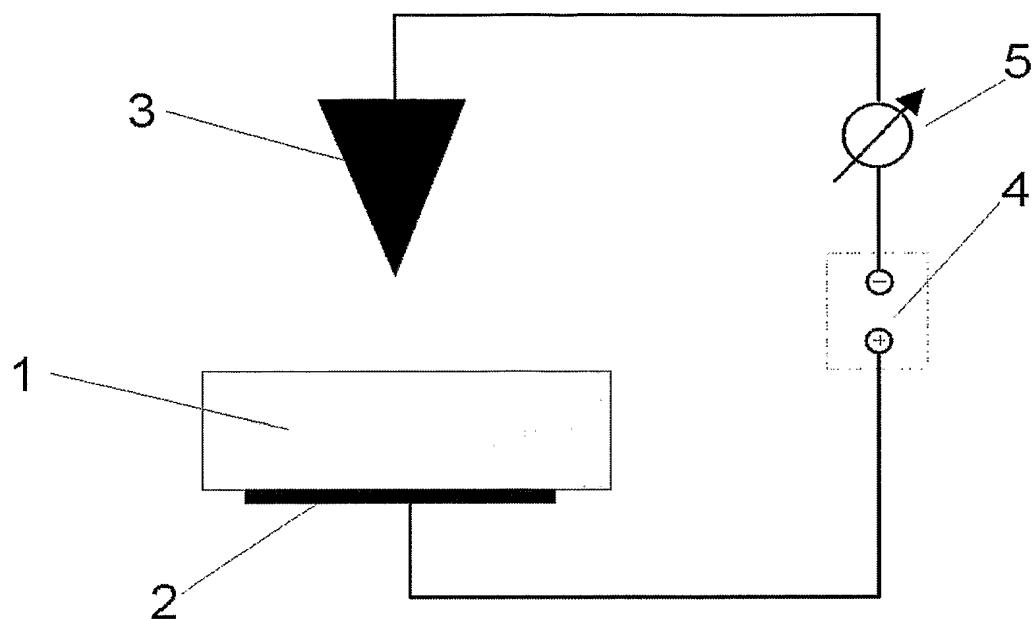
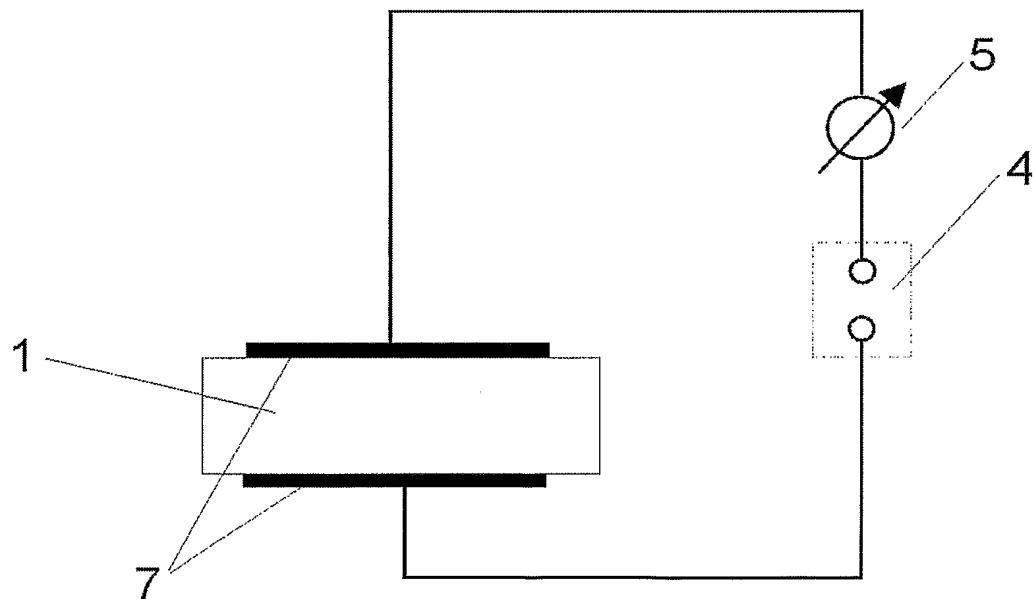
Mit der erfindungsgemäßen Methode werden im Vergleich zu der herkömmlichen 20 Behandlung Absorptionswerte erreicht, die um mindestens eine Größenordnung unter den bisher bereitzustellenden Werten liegen. Daraus ergibt sich eine deutlich reduzierte optische Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei gleichzeitig sehr hoher Dunkelleitfähigkeit.

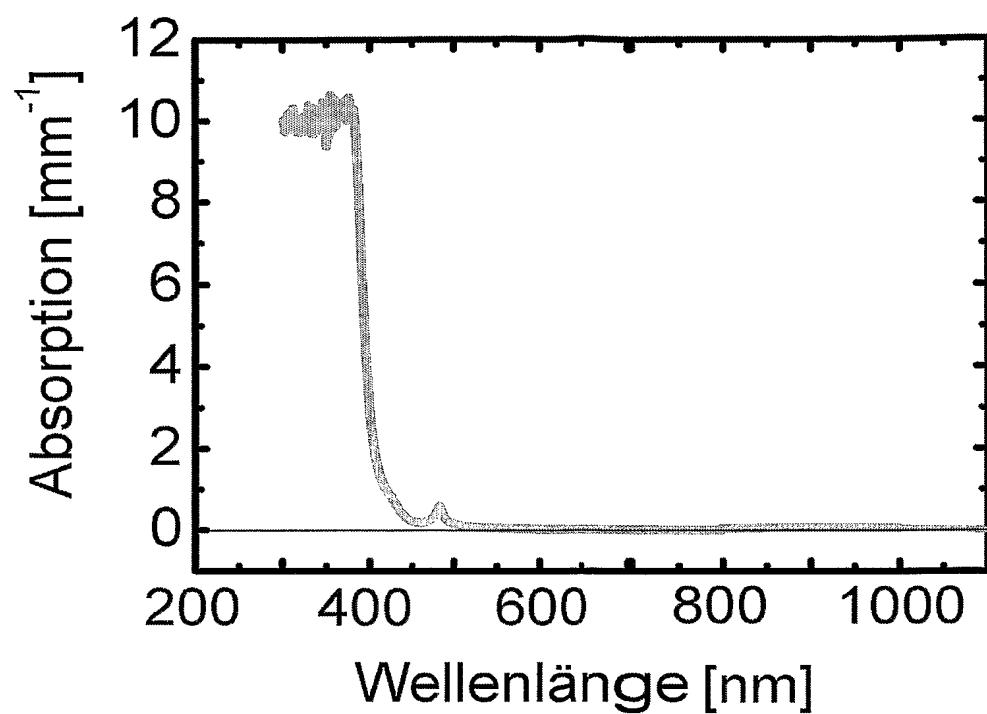
Ansprüche

5

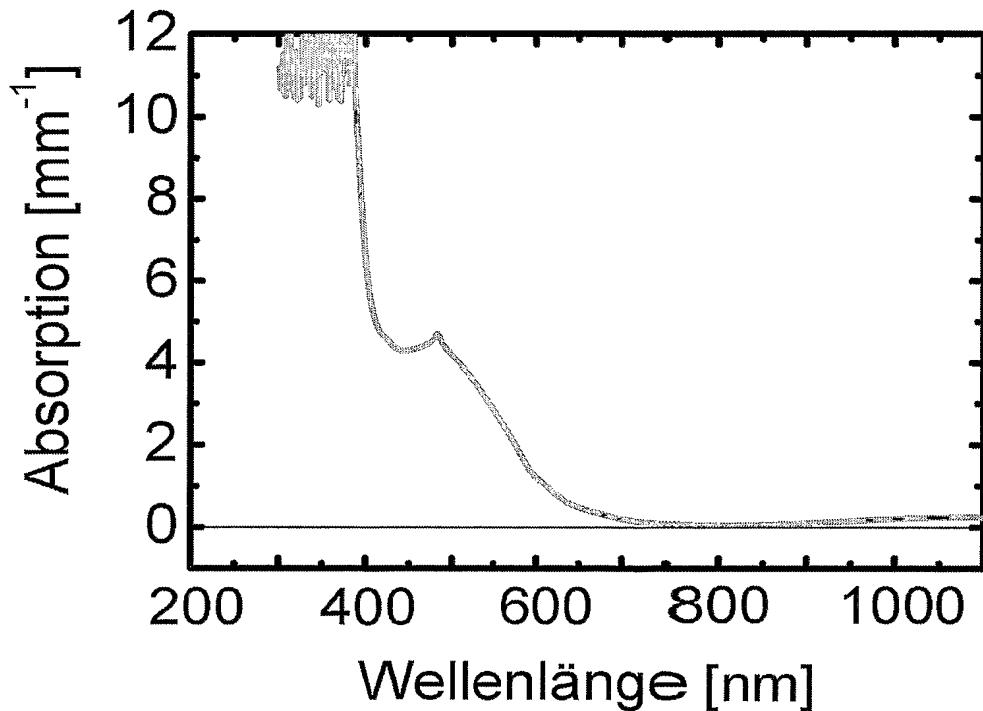
1. Verfahren zur Behandlung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch Oxidation in einen niedrigeren Valenzzustand überführt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Oxidation frei werdende Elektronen mit Hilfe einer externen Stromquelle aus dem Kristall abgeführt werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation unterstützt wird durch die Beaufschlagung des Kristalls mit thermischer Energie und mit einem elektrischen Feld.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Fremdatome Dotierungselemente sind, die dem Kristall vor der unterstützten Oxidation durch Dotierung zugeführt worden sind.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dotierungselemente durch die unterstützte Oxidation in den niedrigstmöglichen Valenzzustand überführt werden.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dotierungselemente extrinsische Ionen, insbesondere Eisen, Kupfer und/oder Mangan-Ionen einer Konzentration von mehr als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ sind, welche die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls erhöhen.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall zwischen zwei Elektroden, insbesondere zwei Metallelektroden, angeordnet wird, die mit einer Spannungsquelle verbunden werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden eine Koronaelektrode ist, die nicht mit dem Kristall in Berührung steht, wobei insbesondere die Koronaelektrode mit dem negativen Pol der Spannungsquelle verbunden wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7,
dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Elektroden eine Spannung zwischen 1 V und 1200 V angelegt wird, wobei im Fall einer Koronaelektrode insbesondere etwa 1000 V und im Fall zweier kontaktierender Elektroden insbesondere etwa 10 V angelegt werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass durch die Beaufschlagung mit dem Elektrischen Feld im Kristall Ströme zwischen 0,01 mA und 15 mA, insbesondere zwischen 1 mA und etwa 10 mA, erzeugt werden.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Beaufschlagung mit thermischer Energie zu Temperaturen zwischen 300°C und 1200°C, insbesondere zwischen 800°C und 900°C, führt.
- 25 11. Optisches insbesondere nichtlinear optisches Bauteil aus
einen Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, wobei der Kristall Fremdatome aufweist, die eine spezifische Absorption eingestrahlten Lichtes bewirken, wobei die Fremdatome durch die unterstützte Oxidation nach einem der vorherigen Ansprüche in einen niedrigeren Valenzzustand überführt sind,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Kristall eine Restabsorption von weniger als $0,4 \text{ mm}^{-1}$ aufweist.
- 30

**Figur 1****Figur 2**



Figur 3



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C30B33/00 C30B29/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 932 299 A (PHILLIPS ET AL) 13 January 1976 (1976-01-13) column 2, line 20 - line 29	1-3,6,8, 9
Y	GALAMBOS L ET AL: "Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, vol. 229, no. 1-4, July 2001 (2001-07), pages 228-232, XP004251062 ISSN: 0022-0248 page 231, left-hand column	4,5,7, 10,11
A	US 2002/088966 A1 (STOLL HAROLD M) 11 July 2002 (2002-07-11) paragraphs '0010!, '0011!	1-11
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002176

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 902 519 A (STOLL ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) the whole document -----	1-11
A	ZHANG T ET AL: "Optical damage resistance of In:Fe:LiNbO ₃ crystals related to the defect structure" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 58, no. 24, September 2004 (2004-09), pages 3074-3078, XP004525842 ISSN: 0167-577X the whole document -----	1,11
A	KAMBER N Y ET AL: "Threshold effect of incident light intensity for the resistance against the photorefractive light-induced scattering in doped lithium niobate crystals" OPTICS COMMUNICATIONS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO, AMSTERDAM, NL, vol. 176, no. 1-3, March 2000 (2000-03), pages 91-96, XP004191573 ISSN: 0030-4018 the whole document -----	
A	BUSE K ET AL: "Development of thermally fixed holograms in photorefractive lithium-niobate crystals without light" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 18, no. 1, October 2001 (2001-10), pages 17-18, XP004321030 ISSN: 0925-3467 the whole document -----	
A	DATABASE INSPEC 'Online! THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; BUKHARAEV A A ET AL: "Investigation of iron impurity centres in lithium niobate" XP002320127 Database accession no. 990087 abstract & SOVIET PHYSICS - SOLID STATE, vol. 18, no. 2, February 1976 (1976-02), pages 350-352, ISSN: 0038-5654 -----	1
A	US 5 904 912 A (KITAMURA ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) the whole document -----	1-11

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002176

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DHAR A ET AL: "OPTICAL PROPERTIES OF REDUCED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 68, no. 11, 1 December 1990 (1990-12-01), pages 5804-5809, XP000207962 ISSN: 0021-8979 the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/002176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3932299	A . 13-01-1976	CA	999218 A1	02-11-1976
		DE	2337458 A1	09-05-1974
		FR	2204458 A1	24-05-1974
		GB	1433607 A	28-04-1976
		JP	861255 C	23-05-1977
		JP	50083013 A	04-07-1975
		JP	51034292 B	25-09-1976
		JP	831258 C	12-10-1976
		JP	49074700 A	18-07-1974
		JP	51006119 B	25-02-1976
		NL	7309022 A	02-05-1974
US 2002088966	A1 11-07-2002	US	5902519 A	11-05-1999
US 5902519	A 11-05-1999	US	2002088966 A1	11-07-2002
US 5904912	A 18-05-1999	JP	2931960 B2	09-08-1999
		JP	10045497 A	17-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002176

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C30B33/00 C30B29/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 932 299 A (PHILLIPS ET AL) 13. Januar 1976 (1976-01-13)	1-3, 6, 8, 9
Y	Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 29 ----- GALAMBOS L ET AL: "Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, Bd. 229, Nr. 1-4, Juli 2001 (2001-07), Seiten 228-232, XP004251062 ISSN: 0022-0248 Seite 231, linke Spalte -----	4, 5, 7, 10, 11
A	US 2002/088966 A1 (STOLL HAROLD M) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Absätze '0010!, '0011! -----	1-11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. März 2005

30/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cook, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002176

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 902 519 A (STOLL ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) das ganze Dokument -----	1-11
A	ZHANG T ET AL: "Optical damage resistance of In:Fe:LiNbO ₃ crystals related to the defect structure" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 58, Nr. 24, September 2004 (2004-09), Seiten 3074-3078, XP004525842 ISSN: 0167-577X das ganze Dokument -----	1,11
A	KAMBER N Y ET AL: "Threshold effect of incident light intensity for the resistance against the photorefractive light-induced scattering in doped lithium niobate crystals" OPTICS COMMUNICATIONS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, Bd. 176, Nr. 1-3, März 2000 (2000-03), Seiten 91-96, XP004191573 ISSN: 0030-4018 das ganze Dokument -----	
A	BUSE K ET AL: "Development of thermally fixed holograms in photorefractive lithium-niobate crystals without light" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, Bd. 18, Nr. 1, Oktober 2001 (2001-10), Seiten 17-18, XP004321030 ISSN: 0925-3467 das ganze Dokument -----	
A	DATABASE INSPEC 'Online! THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; BUKHARAEV A A ET AL: "Investigation of iron impurity centres in lithium niobate" XP002320127 Database accession no. 990087 Zusammenfassung & SOVIET PHYSICS - SOLID STATE, Bd. 18, Nr. 2, Februar 1976 (1976-02), Seiten 350-352, ISSN: 0038-5654 -----	1
A	US 5 904 912 A (KITAMURA ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) das ganze Dokument -----	1-11
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002176

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DHAR A ET AL: "OPTICAL PROPERTIES OF REDUCED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 68, Nr. 11, 1. Dezember 1990 (1990-12-01), Seiten 5804-5809, XP000207962 ISSN: 0021-8979 das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3932299	A	13-01-1976	CA DE FR GB JP JP JP JP JP NL	999218 A1 2337458 A1 2204458 A1 1433607 A 861255 C 50083013 A 51034292 B 831258 C 49074700 A 51006119 B 7309022 A	02-11-1976 09-05-1974 24-05-1974 28-04-1976 23-05-1977 04-07-1975 25-09-1976 12-10-1976 18-07-1974 25-02-1976 02-05-1974
US 2002088966	A1	11-07-2002	US	5902519 A	11-05-1999
US 5902519	A	11-05-1999	US	2002088966 A1	11-07-2002
US 5904912	A	18-05-1999	JP JP	2931960 B2 10045497 A	09-08-1999 17-02-1998